

SAC
8
12-3-01
3421-0043

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re New **PATENT** Application of)
Futoshi KUNIYOSHI et al) Attn: Applications
Japanese Priority Application No. 2000-283680) Branch
Japanese Priority Date: September 19, 2000)
For: RARE EARTH MAGNET AND METHOD FOR) Date: September 19, 2001
MANUFACTURING THE SAME)



CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119 AND
SUBMISSION OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231


Sir:

Applicant hereby claims foreign priority benefits under 35 U.S.C. §119 based upon the following foreign patent application:

Japanese Application No. 2000-283680 Filed September 19, 2000.

A certified copy of the priority Japanese application is submitted herewith.

Respectfully submitted,


Jeffrey L. Costellia
Registration No. 35,483

NIXON PEABODY LLP
8180 Greensboro Drive, Suite 800
McLean, Virginia 22102
(703) 790-9110

JLC/sas

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1011 U.S. PTO
09/955306
09/19/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-283680

出 願 人

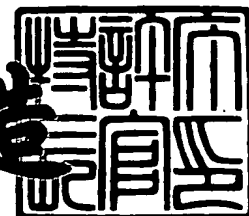
Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

2001年 8月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3070249

【書類名】 特許願

【整理番号】 SS00045A

【提出日】 平成12年 9月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 38/00
H01F 1/06
H01F 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 國吉 太

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県養父郡養父町大藪1062番地 近畿住特電子株
式会社内

【氏名】 森本 仁

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101683

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥田 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 2 8 3 6 8 0

【包括委任状番号】 9908800

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素含有量が重量比で 5 0 p p m 以上 4 0 0 0 p p m 以下、窒素含有量が重量比で 1 5 0 p p m 以上 1 5 0 0 p p m 以下の希土類合金粉末を用意し、前記希土類合金粉末を乾式プレス法によって圧縮成形することによって成形体を作製するプレス工程と、

前記成形体の表面から油剤を前記成形体に含浸させる工程と、

前記成形体を焼結させる工程と、

を包含し、

前記焼結工程は、

7 0 0 ° C 以上 1 0 0 0 ° C 以下の温度範囲に 1 0 分以上 4 2 0 分以下の時間だけ保持する第 1 工程と、

1 0 0 0 ° C 以上 1 2 0 0 ° C 以下の温度範囲で焼結を進行させる第 2 工程とを含み、

焼結後の希土類磁石の平均結晶粒径を 3 μ m 以上 9 μ m 以下とする R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 2】 前記希土類合金粉末を用意する工程は、

酸素濃度が重量比で 1 0 0 0 0 p p m 以下の高純度窒素雰囲気ガス中で原料合金を粉砕し、粉末表面を窒化することを含む請求項 1 に記載の R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 3】 前記希土類合金粉末の平均粒径を 1 . 5 μ m 以上 5 . 5 μ m 以下とする請求項 1 または 2 に記載の R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 4】 前記油剤は揮発性を有する成分から構成されている請求項 1 から 3 のいずれかに記載の R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 5】 前記含浸工程の後、前記油剤の揮発によって、前記成形体の温度を少なくとも一時的に低下させる請求項 4 に記載の R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 6】 前記油剤は、炭化水素系溶剤から構成されている請求項 1 から

5 のいずれかに記載の R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 7】 前記プレス工程前において、前記希土類合金粉末に潤滑剤が添加される請求項 1 から 6 のいずれかに記載の R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 8】 前記成形体を焼結させる前に前記油剤を実質的に除去する油剤除去工程を更に包含し、

前記油剤除去工程の後、前記焼結工程が終了するまで、前記成形体を大気に接触させない請求項 1 から 7 の何れかに記載の R - F e - B 系希土類磁石の製造方法。

【請求項 9】 平均結晶粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下、
含有酸素濃度が重量比で 50 ppm 以上 4000 ppm 以下、
含有窒素濃度が重量比で 150 ppm 以上 1500 ppm 以下、
であることを特徴とする R - F e - B 系希土類磁石。

【請求項 10】 急冷法により製造された合金から作製されたことを特徴とする請求項 9 に記載の R - F e - B 系希土類磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類磁石およびその製造方法に関する。より詳細には、酸素含有量を低減した希土類合金粉末から製造される高性能希土類焼結磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】

R - F e - B 系希土類磁石 (R は Y を含む希土類元素) は、主に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の正方晶化合物からなる主相、Nd 等の希土類元素を多く含む R リッチ相、および B (ホウ素) を多く含む B リッチ相から構成されている。R - F e - B 系希土類磁石では、主相である $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の正方晶化合物の存在比率を増加させれば、その磁気特性が向上する。

【0003】

R リッチ相は液相焼結させるために最低量は必要であるが、R は酸素とも反応

し、 R_2O_3 なる酸化物を作るため、Rの一部は焼結に役立たない部分に消費されてしまう。このため、従来、酸化によって消費される分だけ余分のRが必要であった。 R_2O_3 なる酸化物の生成は、酸素量が大きいほど顕著になる。そのため、これまでも粉末作製時における雰囲気ガス中の酸素量を低減することにより、最終的に得られるR-Fe-B系希土類磁石中のR相対量を少なくし、磁気特性を向上させることが検討されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このように、R-Fe-B系磁石の製造に用いるR-Fe-B系合金粉末の酸素量は少ないことが好ましい。しかしながら、R-Fe-B系合金粉末の酸素量を低減することによって磁石特性を改善する方法は、量産化技術としては実現しなかった。その理由は、酸素濃度を低く管理した環境下でR-Fe-B系合金粉末を作製し、合金粉末の酸素量を例えば4000ppm以下に落とすと、粉末が大気中の酸素と激しく反応し、常温でも数分で発火するおそれがあったためである。また、水素粉砕法によって粉砕すると合金の希土類リッチ部分から割れていくため、粉砕粉の表面に希土類が露出することが多くなる。そのため、よりいっそう発火が生じやすくなる。

【0005】

従って、磁気特性を向上させるためにはR-Fe-B系合金粉末中の酸素量を低減することが望ましいことが理解されていても、実際には、含有酸素濃度を低くしたR-Fe-B系合金粉末を工場などの生産現場で取り扱うことは極めて困難であった。

【0006】

特に、粉末を圧縮成形するプレス工程においては、圧縮に伴う粉末同士の摩擦熱や、成形体取り出し時に粉末とキャビティ内壁面との間で生じる摩擦熱によって、成形体の温度が上昇するため、発火の危険性が高い。この発火を防止する目的で、プレス装置の周辺を非酸素雰囲気とすることも考えられるが、原料の供給や成形体取り出しが困難となるため実用的でない。また、成形体をプレス装置から取り出すごとに個々の成形体を速やかに焼結すれば発火の問題は回避できるか

もしれないが、それは極めて効率の悪い方法であり、量産化には向いていない。
また、プレスから焼結工程までの間、成形体を極低酸素濃度の雰囲気下で管理することも量産設備では困難である。

【 0 0 0 7 】

なお、プレス工程前の微粉末に対して脂肪酸エステルなどの液体潤滑剤を添加し、粉末の圧縮性を向上させることが行われている。このような液体潤滑剤の添加によって、粉末粒子の表面は薄い油性被膜が形成されるが、酸素濃度が 4 0 0 0 p p m 以下の粉末の酸化を十分に防止することはできない。

【 0 0 0 8 】

以上の理由から、R - F e - B 系合金を粉砕するとき、意図的に雰囲気中へ微量酸素を導入し、それによって微粉砕粉の表面を薄く酸化し、反応性を低下させることが行われている。例えば、特公平第 6 - 6 7 2 8 号公報には、所定量の酸素を含有した超音速不活性ガス気流によって希土類合金を微粉砕するとともに、粉砕によって生まれた微粉末の粒子表面に薄く酸化被膜を形成するという技術が開示されている。この技術によれば、大気中の酸素は粉末粒子表面の酸化被膜によって遮断されるため、酸化による発熱・発火が防止できる。ただし、粉末粒子の表面に酸化被膜が存在するため、粉末に含有される酸素量は増大してしまうことになる。

【 0 0 0 9 】

これに対して、特開平第 8 - 6 9 9 0 8 号公報や特開平第 1 0 - 3 2 1 4 5 1 号公報には、低酸素量（例えば 1 5 0 0 p p m）の R - F e - B 系合金粉末を鉱物油等に混合し、スラリー化する技術が開示されている。スラリー中の粉末粒子は大気と接触しないため、R - F e - B 系合金粉末の含有酸素量を低くしながら、発熱・発火を防止することができる。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、上記従来技術によれば、スラリー状の R - F e - B 系合金粉末をプレス装置のキャビティ内に充填した後、油分を絞り出しながらプレス工程を実行する必要があるため、生産性が低い。また、従来の希土類磁石の製造方法によれば、焼結工程で結晶粒が粗大化しやすいため、低酸素濃度の磁石粉末を用い

た場合でも磁石特性（保磁力）が充分に向上しないという問題もあった。

【0011】

本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、含有酸素量が低く、優れた磁石特性を有する高性能希土類磁石およびその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明による R - F e - B 系希土類磁石の製造方法は、酸素含有量が重量比で 5 0 p p m 以上 4 0 0 0 p p m 以下、窒素含有量が重量比で 1 5 0 p p m 以上 1 5 0 0 p p m 以下の希土類合金粉末を用意し、前記希土類合金粉末を乾式プレス法によって圧縮成形することによって成形体を作製するプレス工程と、前記成形体の表面から油剤を前記成形体に含浸させる工程と、前記成形体を焼結させる工程とを包含し、前記焼結工程は 7 0 0 ° C 以上 1 0 0 0 ° C 以下の温度範囲に 1 0 分以上 4 2 0 分以下の時間だけ保持する第 1 工程と、

1 0 0 0 ° C 以上 1 2 0 0 ° C 以下の温度範囲で焼結を進行させる第 2 工程とを含み、焼結後の希土類磁石の平均結晶粒径を 3 μ m 以上 9 μ m 以下とする。なお、焼結後の希土類磁石の平均結晶粒径を 3 μ m 以上 6 μ m 以下とすることが更に好ましい。

【0013】

好ましい実施形態において、前記希土類合金粉末を用意する工程は、酸素濃度が重量比で 5 0 0 0 p p m 以下の高純度窒素雰囲気ガス中で原料合金を粉碎し、粉末表面を窒化することを含む。このとき、高純度窒素雰囲気ガスの酸素濃度は、重量比で 2 0 0 0 p p m 以下であることが更に好ましい。

【0014】

前記希土類合金粉末の平均粒径は 1 . 5 μ m 以上 5 . 5 μ m 以下にすることが好ましい。

【0015】

前記油剤は揮発性を有する成分から構成されていることが好ましい。

【0016】

ある好ましい実施形態においては、前記含浸工程の後、前記油剤の揮発によって、前記成形体の温度を少なくとも一時的に低下させる。

【0017】

ある好ましい実施形態において、前記油剤は石油系溶剤などの炭化水素系溶剤から構成されている。

【0018】

前記プレス工程前において、前記希土類合金粉末に潤滑剤が添加されることが好ましい。

【0019】

前記成形体を焼結させる前に前記油剤を実質的に除去する油剤除去工程を更に包含し、前記油剤除去工程の後、前記焼結工程が終了するまで、前記成形体を大気に接触させないことが好ましい。

【0020】

本発明による R - F e - B 系希土類磁石は、平均結晶粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下、含有酸素濃度が重量比で 50 p p m 以上 4000 p p m 以下、含有窒素濃度が重量比で 150 p p m 以上 1500 p p m 以下であることを特徴とする。

【0021】

前記 R - F e - B 系希土類磁石は、急冷法により製造された合金から作製されていることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明では、R - F e - B 系希土類磁石中の酸素含有量を低減するため、希土類磁石粉末中の酸素濃度を下げるとともに、磁石粉末の活性な表面を意図的に窒化し、それによって磁石粉末の表面に薄い保護膜を形成する。このような窒素の添加は、大気による磁石粉末の酸化を抑制することに寄与する。

【0023】

さらに、本発明では、焼結プロセスを相対的に低い温度と高い温度の2段階で実行することにより、焼結時の粒成長を抑制し、最終的に得られる焼結磁石の平均結晶粒径を小さくしている。

【 0 0 2 4 】

このように酸素濃度の低い磁石粉末を用いて焼結磁石を量産化しようとする場合、前述したように、従来例によれば磁石粉末成形体の発熱・発火が大きな支障となっていた。本発明では、このような成形体の発熱・発火問題を解決するため、低酸素磁石粉末の表面を窒化するとともに、粉末成形体に対して表面から有機溶剤を含浸させる工程を行なう。有機溶剤は、希土類焼結磁石にとって好ましくないと考えられている炭素やその他の不純物を含むが、これらは焼結前の脱バインダ工程で十分に除去され、最終的な磁石特性に悪影響をもたらすことはない。特に、本発明では、粉末表面を窒化しているため、粉末表面の活性度が低減される結果、粉末表面と大気中酸素との反応が抑制されるだけでなく、粉末表面と有機溶剤との反応や結合も抑制されることが考えられる。このため、有機溶剤に含まれる炭素やその他の不純物の多くは、焼結前に成形体から速やかに揮発・除去され、有機溶剤による磁石特性の劣化を確実に回避することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の R - F e - B 系希土類磁石は、その平均結晶粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下、含有酸素濃度が重量比で 50 ppm 以上 4000 ppm 以下、含有窒素濃度が重量比で 150 ppm 以上 1500 ppm 以下であることを特徴とする。ここで、「R - F e - B 系希土類磁石」とは、F e の一部が C o 等の金属で置換されたものや、B (ホウ素) の一部が C (炭素) によって置換された希土類磁石を広く含むものとする。

【 0 0 2 6 】

以下、本発明による希土類磁石の製造方法の一実施形態を詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

まず、R (但し R は Y を含む希土類元素のうち、少なくとも 1 種) : 10 原子% ~ 30 原子%、B : 0.5 原子% ~ 28 原子%、残部 : F e、および不可避免の不純物を含有する R - F e - B 系合金の溶湯を作製する。ただし、F e の 1 部を C o、N i の 1 種または 2 種にて置換してもよいし、B の一部を C で置換しても良い。本発明によれば、酸素含有量を低減し、希土類元素 R の酸化物生成を抑制できるため、希土類元素 R の量を必要最小限度に低く抑えることが可能である。

【 0 0 2 8 】

次に、この合金溶湯をストリップキャスト法などの急冷法によって $10^2 \sim 10^4$ ℃/秒の冷却速度で厚さ0.03mm～10mmの薄板状に急冷凝固する。そして、Rリッチ相が5μm以下の微細なサイズで分離した組織を有する鋳片に鋳造した後、鋳片を吸排気可能な容器に収容する。容器内を真空引きした後、容器内に圧力0.03MPa～1.0MPaのH₂ガスを供給し、崩壊合金粉を形成する。この崩壊合金粉は、脱水素処理後、不活性ガス気流中で微粉碎される。

【 0 0 2 9 】

本発明で使用する磁石材料の鋳片は、特定組成の合金溶湯を単ロール法または双ロール法によるストリップキャスト法によって好適に製造される。作製する鋳片の板厚に応じて、単ロール法と双ロール法とを使い分けることができる。鋳片が厚い場合は双ロール法を用いることが好ましく、薄い場合は単ロール法を用いることが好ましい。なお、急冷法による合金は粒度分布がシャープであり、粒径をそろえることができるため、焼結後の角形性も向上する。

【 0 0 3 0 】

鋳片の厚さが0.03mm未満になると急冷効果が大きくなるため、結晶粒径が小さくなりすぎるおそれがある。結晶粒径が小さすぎると、粉末化されたときに粒子個々が多結晶化し、結晶方位を揃えられなくなるため、磁気特性の劣化を招来する。逆に鋳片の厚さが10mmを超えると、冷却速度が遅くなるため、α-Feが晶出しやすく、Ndリッチ相の偏在も生じる。

【 0 0 3 1 】

水素吸蔵処理は、例えば、次のようにして行われ得る。すなわち、所定の大きさに破断した鋳片を原料ケース内に挿入した後、原料ケースを密閉可能な水素炉に挿入し、その水素炉を密閉する。次に、その水素炉内を十分に真空引きした後、圧力が30kPa～1.0MPaの水素ガスを容器内に供給し、鋳片に水素を吸蔵させる。水素吸蔵反応は発熱反応であるため、炉の外周には冷却水を供給する冷却配管を周設して炉内の昇温を防止することが好ましい。水素の吸収吸蔵によって鋳片は自然崩壊して粉化する。

【 0 0 3 2 】

粉化した合金を冷却した後、真空中で脱水素処理を行う。脱水素処理によって得られた合金粉末の粒内には微細亀裂が存在するため、その後に行うボール・ミル、ジェットミル等で短時間で微粉碎され、前述した粒度分布を持った合金粉末を作製することができる。水素粉碎処理の好ましい態様については、特開平 7 - 1 8 3 6 6 号公報に開示されている。

【 0 0 3 3 】

上述の微粉碎は、窒素を含有し、酸素を実質的に含まない不活性ガスを用いたジェット・ミルによって行うことが好ましい。この不活性ガス中の酸素濃度は 5 0 0 p p m 以下に管理することが好ましく、不活性ガスとして純度 9 9 . 9 9 % 以上の高純度窒素ガスを用いることが望ましい。このような高純度窒素ガスの雰囲気中で粉碎工程を行なうことにより、酸素濃度が低く、表面が薄く窒化された微粉碎粉が得られる。粉末の平均粒径（粉碎粒度）は 1 . 5 μ m 以上 5 . 5 μ m 以下の範囲にあることが好ましく、2 . 5 μ m 以上 5 . 0 μ m 以下の範囲にあることが更に好ましい。

【 0 0 3 4 】

こうして作製された磁石粉末に対して脂肪酸エステルなどを主成分とする液体潤滑剤を添加することが好ましい。添加量は、例えば 0 . 1 5 ~ 5 . 0 質量% である。脂肪酸エステルとしては、カプロン酸メチル、カプリル酸メチル、ラウリン酸メチルなどが挙げられる。潤滑剤には結合剤などの成分が含まれていても良い。重要な点は、後の工程で潤滑剤が揮発し、除去され得ることにある。また、潤滑剤それ自体が合金粉末と均一に混合しにくい固形状のものである場合は、溶剤で希釈して用いれば良い。溶剤としては、イソパラフィンに代表される石油系溶剤やナフテン系溶剤等を用いることができる。潤滑剤添加のタイミングは任意であり、微粉碎前、微粉碎中、微粉碎後の何れであっても良い。液体潤滑剤は、粉末粒子の表面を被覆し、粒子の酸化防止効果を発揮するとともに、プレスに際して成形体の密度を均一化し、配向の乱れを抑制する機能を発揮する。

【 0 0 3 5 】

次に、図 1 に示すようなプレス装置を用いて、磁界配向と圧縮成形とを行う。図 1 の装置 1 0 は、貫通穴を有するダイ 1 と、ダイ 1 の貫通穴を上下方向から挟

み込むパンチ 2 および 3 とを備えている。原料粉末 4 は、ダイ 1、下パンチ 2、および上パンチ 3 によって形成される空間（キャビティ）内に充填され、下パンチ 2 と上パンチ 3 との間隔が減少することによって圧縮成形される（プレス工程）。図 1 のプレス装置 1 0 は、磁界配向を行うためにコイル 5 および 7 を備えている。

【 0 0 3 6 】

粉末 4 の充填密度は、磁界配向を可能にし、かつ、磁界除去後に磁粉の配向に乱れが生じにくくなる範囲内に設定される。本実施形態の場合、充填密度を真密度の例えば 3 0 ～ 4 0 % とすることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

粉末充填後、粉末 4 が充填されている空間に配向磁界を形成し、粉末 4 の磁界配向を実行する。磁界の向きとプレス方向とを一致させる平行磁界成形の場合だけではなく、磁界の向きとプレス方向とを垂直にする垂直磁界成形の場合でも効果を奏する。

【 0 0 3 8 】

成形体は、プレス装置 1 0 から取り出された後、速やかに有機溶剤などの油剤による含浸処理を受ける。図 2 は含浸処理工程の様子を示す図面である。本実施形態では、成形体 2 0 に含浸させる溶剤として、イソパラフィンなどの飽和炭化水素系溶液を使用する。この有機溶剤 2 1 を図 2 に示すような溶液槽 2 2 に入れ、成形体 2 0 を溶液槽 2 2 内の有機溶剤 2 1 中に浸漬する。有機溶剤 2 1 は成形体 2 0 の表面から含浸し、成形体 2 0 は飽和炭化水素系溶液によって覆われるため、成形体 2 0 が大気中に酸素と直接接触することが抑制される。その結果、成形体 2 0 を大気中に放置しても、短時間で発熱・発火するおそれは大きく減じられる。成形体 2 0 を有機溶剤 2 1 中に浸す時間（浸漬時間）は 0. 5 秒以上であれば十分である。浸漬時間が長くなると、成形体中に含まれる有機溶剤の量が増えるが、これによって成形体が崩れるなどの問題は生じない。従って、焼結工程を開始するまでの間、成形体を有機溶剤中に浸しつづけても良いし、また、含浸工程を複数回繰り返しても良い。

【 0 0 3 9 】

含浸処理に用いる有機溶剤としては、成形性や配向度の向上を目的として粉末に添加される液体潤滑剤や、液体潤滑剤を希釈する有機溶剤を用いることができる。ただし、表面酸化防止機能を持つ有機溶剤であることが必要であるため、イソパラフィンに代表される石油系溶剤やナフテン系溶剤、カプロン酸メチル、カプリル酸メチル、ラウリン酸メチルなどの脂肪酸エステル、高級アルコール、高級脂肪酸などが特に好ましいと考えられる。

【 0 0 4 0 】

含浸処理の後、成形体 2 0 は、脱バインダー工程、2 段階焼結工程、時効処理工程などの製造プロセスを経て最終的に永久磁石製品となる。油剤成分に含まれる炭素は、希土類磁石の磁気特性を劣化させるため、成形体 2 0 に含浸させる油剤は、脱バインダー工程および焼結工程に際して成形体から離脱するものが選択される。そのため、油剤が磁石特性に悪い影響を及ぼすことは無い。焼結前の脱バインダー工程などによって油剤が揮発した後は、その成形体を大気に接触させることなく、酸素濃度の低い環境下に置くことが必要である。このため、脱バインダー工程や焼結工程を行う炉は連結し、成形体が大気と直接に接触しないようにして炉間を移動させることが好ましい。また、バッチ炉を用いて上記処理を行なうことが更に望ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明では、上述のように 2 段階焼結工程を行ない、その結果、最終的に得られる焼結磁石中の結晶粒径を $3 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下の範囲、好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $6 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に制御することができる。従来の焼結工程では、焼結時の粒成長によって結晶粒が粗大化し、低酸素磁粉を用いても十分に保磁力を向上させることが難しかったが、本発明で採用している焼結工程によれば、低酸素磁粉末を用いることの効果を十分に発揮させることができる。

【 0 0 4 2 】

図 3 は、焼結工程における温度プロファイルを示している。図 3 において、参照符号「3 0」で示されるプロファイルは、従来の焼結工程で採用されているものであり、参照符号「3 2」で示されるプロファイルは、本発明の焼結工程で採用されているものである。

【 0 0 4 3 】

本実施形態で用いる焼結工程では2段階の熱処理を行なう。まず、第1段階では、相対的に低い温度範囲（例えば750～950℃）で相対的に長い時間（例えば30～360分）だけ保持し、その後、第2段階に進む。第2段階では、相対的に高い温度範囲（例えば1000～1100℃）で相対的に短い時間（例えば30～240分）だけ保持する。

【 0 0 4 4 】

希土類合金による水素吸蔵・放出現象を利用した水素粉碎処理時に、主相である $R_2Fe_{14}B$ 相に残存していた水素は、焼結工程前に実行される約500℃の脱バインダ工程によって放出される。しかし、水素粉碎処理時にRリッチ相等に含まれる希土類元素と水素とが結合することによって形成された希土類水素化合物（ RH_x ）は、500℃程度では分解しない。本発明の焼結工程によれば、第1段階で希土類水素化合物（ RH_x ）が分解し、水素が離脱する。このため、 $RH_x \rightarrow R + (x/2) H_2 \uparrow$ の化学反応式で示される反応が生じる結果、第2段階で焼結反応が速やかに進行し、短時間で焼結工程が完了する。その結果、結晶粒の粗大化が抑制され、保磁力が向上する。

【 0 0 4 5 】

本発明者の実験によると、焼結磁石における結晶粒径の違いに起因する保磁力の変化は、含有酸素量が少ない場合に顕著である。含有酸素量が例えば7000ppmの場合、結晶粒径が3～6μm程度であっても、12～15μm程度であっても、両者の保磁力に10%の開きも生じなかったが、含有酸素量が3000ppm以下になると、平均結晶粒径が9μm以下の磁石と9μmを超える磁石とでは保磁力に約10%以上の差が発生した。

【 0 0 4 6 】

本実施形態では、原料合金をストリップキャスト法によって作製する例を説明したが、他の方法（例えばインゴット法、直接還元法、アトマイズ法、遠心鑄造法）によってもよい。

【 0 0 4 7 】

<実施例>

まず、Nd + Pr (30.0質量%) - Dy (1.0質量%) - B (1.0質量%) - Fe (残部) の組成を有する合金の溶湯を高周波溶解炉によって作製した後、水冷ロール式のストリップキャスティング法によって上記溶湯を冷却し、厚さ0.5mm程度の薄板状铸件(フレーク状合金)を作製した。このフレーク状合金の含有酸素濃度は150ppmだった。

【0048】

次に、フレーク状合金を水素炉内に收容した。その炉内を真空引きした後、水素脆化を行うために炉内に水素ガスを2時間供給した。炉内の水素分圧は200kPaとした。フレークが水素吸蔵による自然崩壊を起こした後、加熱しながら真空引きし、脱水素処理を施した。そして炉内にアルゴン数を導入し、室温まで冷却した。合金温度が20℃まで冷却された時点で水素炉から取り出した。この段階で、合金の酸素含有量は1000ppmだった。

【0049】

その後、酸素濃度が200ppm以下に制御された窒素ガス雰囲気によって粉碎室を満たしたジェットミルにより、上記合金の粉碎を行い、種々の酸素濃度値を示す磁石粉末を作製した。また、粉碎時間などの粉碎条件を調節することによって、磁石粉末の平均粒径(粉碎粒度)を1.5~7.5 μ mの範囲で変化させ、平均粒径の異なる種々の粉末を作製した。また、粉碎に際して、窒素雰囲気中に含まれる酸素の量を制御し、粉末の含有酸素量を最大7000ppm程度まで変化させた。こうして得られた粉末の窒素濃度は、100~900ppmの範囲内にあった。

【0050】

この後、ロッキングミキサを用いて上記粉碎粉に対して0.5質量%の液体潤滑剤を添加した。この潤滑剤はカブロン酸メチルを主成分とするものであった。そして、図1に示す装置を用い、乾式プレス法によって上記粉末から成形体を作製した。ここでいう「乾式」とは、本実施例のように粉末が比較的少量の潤滑剤(油剤)を含有する場合をも広く包含し、油剤を搾り出す工程が不要なものを言う。成形体のサイズは30mm×50mm×30mm、密度は4.2~4.4g/cm³だった。

【0051】

次に、成形体の表面から油剤を成形体に含浸させるための工程を行った。油剤としてはイソパラフィンを用いた。この油剤に成形体の全体を10秒間浸漬した。液剤から取り出した成形体を室温の大気中に放置し、成形体の温度を測定した。成形体中の希土類元素が酸化すると、発熱が生じるため、成形体温度によって酸化の進行程度を評価することが可能である。

【0052】

含浸処理直後における成形体温度は40℃以下であり、600秒経過後においても50℃を下回ったままであった。成形体温度の上昇は約2000秒経過後に停止した。酸素濃度の最も低い粉末を用いて作製した成形体でも、その温度の最高値は70℃程度に過ぎず、成形体を大気雰囲気中に長時間放置したとしても発火のおそれは無かった。また、含浸処理後に成形体温度が一時的に（2～3分間程度）低下する現象が観察された。これは、成形体表面から油剤が揮発し、気化熱により成形体が冷却されたためである。

【0053】

成形体に対して油剤による含浸工程を行わなかった場合（比較例）、酸素濃度が約2000ppm以下に調節された成形体では、プレス装置から成形体を取り出して約2分経過後に大気中で発火した。また、酸素濃度が3000ppm程度の場合、プレス直後から成形体温度は上昇し続け、600秒経過前に90℃にも達したため、発火の危険が生じた。酸化によって発生した熱は周囲の粉末の酸化を促進するため、いったん酸化が始まり出すと成形体の温度は急激に増加し、発火の危険性が著しく高まる。このような成形体は、酸素濃度を比較的に低くした雰囲気ガスのケース内に収納した場合でも、ケース内で徐々に酸化されつづけ、成形体の内部で熱を蓄積してゆくと考えられる。そのため、やがては急激に発熱し、発火に至る危険性がある。

【0054】

油剤で表面が覆われた状態の成形体に対し、250℃で2時間の脱バイнда工程を行った後、下記の表1に示す条件で焼結工程を行なった。表1には、異なる4種類の試料（1～4）の各々につき、焼結前における粉末の粒度（粉碎粒度）

および焼結後における平均結晶粒径を示している。なお、粉碎粒度はHe-Neレーザ回折式粒度分布測定装置によって測定したメディアン径とし、平均結晶粒径はJIS H 0501に規定された切断法により測定した。

【0055】

【表1】

試料No.	1	2	3	4
粉碎粒度(μm)	1.5~3.5	3.5~5.5	3.5~5.5	5.5~7.5
焼結条件	800℃4時間 + 1050℃2時間	800℃4時間 + 1050℃2時間	1060℃6時間	1060℃6時間
結晶粒径(μm)	3~6	6~9	9~12	12~15

【0056】

上記条件のもとで作製した焼結磁石について、種々の磁気特性を測定した。下記の表2は、成形に用いた粉末の酸素濃度に依存して磁気特性がどのように変化するかを示している。

【0057】

【表2】

試料No.	1	2	3	4
酸素含有量 (ppm)	保磁力 (kA/m)	保磁力 (kA/m)	保磁力 (kA/m)	保磁力 (kA/m)
1200	1230	1200	1080	900
2000	1200	1180	1050	890
2500	1200	1110	1000	850
3100	1130	1080	1000	860
4200	1000	1020	1000	840
5500	820	780	780	750
7000	600	580	570	580

【0058】

図4は、表2のデータに基づいて作製したグラフを示している。グラフの縦軸は保磁力(kA/m)を示し、横軸は酸素含有量(ppm:重量比率)を示している。酸素含有量は焼結後の磁石に含まれていた酸素の濃度である。酸素含有量

は非分散赤外検出法により測定され、窒素含有量は熱伝導度検出法により測定された。

【 0 0 5 9 】

表 2 および図 4 のグラフから明らかなように、焼結後の結晶粒径が小さく、酸素濃度が低いほど、高い保磁力が得られた。酸素濃度が高い場合（例えば 7 0 0 0 p p m の場合）、結晶粒径の大小によらず、保磁力は低い。これに対し、酸素濃度が低い場合は、保磁力の結晶粒径依存性が顕著である。

【 0 0 6 0 】

また、粉碎粒度が 3 . 5 ~ 5 . 5 μ m の範囲内にあっても、2 段階焼結を行わなかった場合、結晶粒の粗大化が進行し、酸素濃度を低く抑制したことによる保磁力増加の効果が十分に発揮されなかった。

【 0 0 6 1 】

以上のことから、低酸素濃度の磁石粉末を用いて焼結磁石を作製する場合は特に、2 段階焼結プロセスを用いて結晶粒径を小さくすることが好ましい。酸素濃度が例えば 1 0 0 0 p p m 以上 4 0 0 0 p p m 以下の場合、焼結磁石の平均結晶粒径の範囲は 3 μ m 以上 9 μ m 以下とすることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

なお、例えば H e やアルゴンの雰囲気中で微粉碎を行なうことにより、粉末表面の窒化を行わなかった場合、粉末粒子表面に窒化層が形成されないため、酸化しやすく、工程中での発火や、磁気特性の劣化が生じた。逆に、粉末粒子表面の窒化が進行し過ぎると、焼結プロセスが進行しにくくなり、磁気特性が劣化するという不都合が生じた。このため、磁石粉末中の窒素濃度は 1 5 0 p p m 以上 1 5 0 0 p p m 以下の範囲に制御することが好ましく、2 0 0 p p m 以上 7 0 0 p p m 以下の範囲に制御することが更に好ましい。

【 0 0 6 3 】

成形体の表面に油剤を含浸させる方法としては、本実施例の方法に代えて、スプレイ法や刷毛塗り法などを採用しても同様の効果が発揮される。

【 0 0 6 4 】

また、本発明で用いる希土類磁石の原料組成も上記実施例の組成に限定されな

いことは言うまでも無く、大気中での酸化反応によって発熱・発火の危険がある低酸素濃度希土類合金の粉末に対して本発明は広く適用可能である。

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、相対的に低い温度と高い温度に分けて焼結工程を実行するため、結晶粒粗大化が抑制され、酸素濃度低減による保磁力増大の効果を十分に発揮させることが可能になる。また、本発明によれば、成形体の表面から油剤を含浸させるため、磁石粉末の酸素含有量を低減しながらも、粉末成形体の酸化を抑制することができる。このため、発熱・発火の危険性を低減し、安全かつ実用的に磁石の主相量を増加させることができるので、希土類磁石の磁石特性を大いに向上させることが可能になる。

【 0 0 6 6 】

また、本発明によれば、原料粉末粒子の表面が適度に窒化されているため、磁石粉末の酸素含有量が低減されているにもかかわらず、粉末表面の酸化が抑制され、その結果、磁石の主相量が増加し、磁石特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

磁性粉末の成形に用いられるプレス装置の概略構成を示す断面図である。

【図 2】

含浸工程を示す図である。

【図 3】

焼結工程の温度プロファイルを示す図であり、従来の焼結工程に関するプロファイル 30、および本発明の焼結工程に関するプロファイル 32 を示している。

【図 4】

表 2 のデータを示すグラフであり、縦軸は保磁力を示し、横軸は含有酸素濃度を示している。

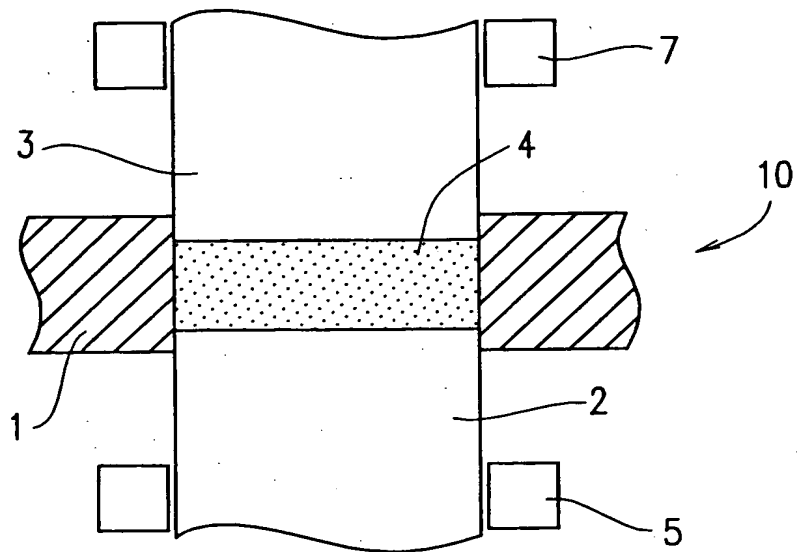
【符号の説明】

- 1 ダイ
- 2 下パンチ

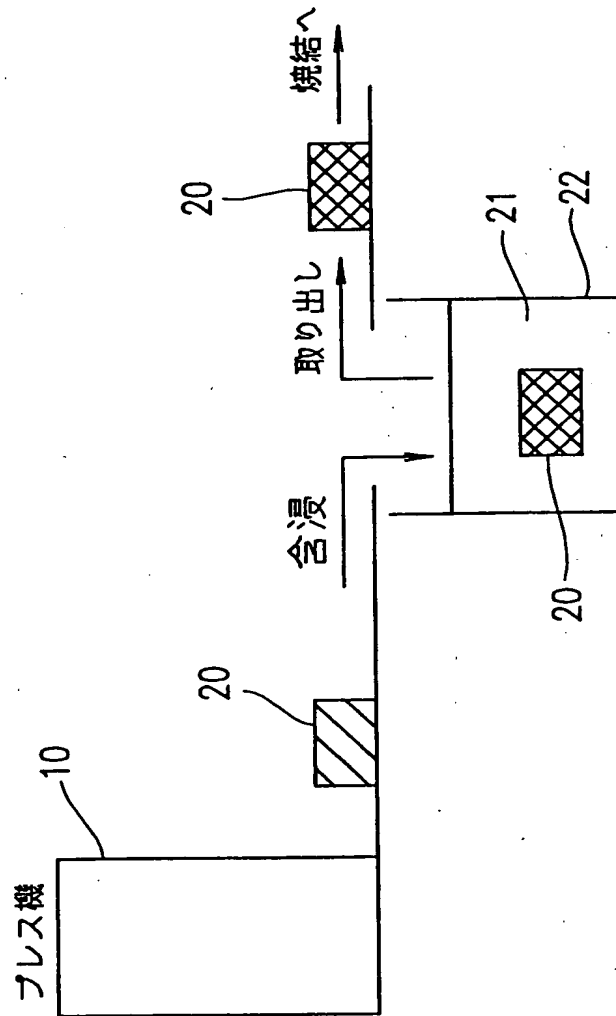
- 3 上パンチ
- 4 原料粉末
- 5 コイル
- 7 コイル
- 1 0 プレス装置
- 2 0 成形体
- 2 1 有機溶剤
- 2 2 溶液槽

【書類名】 図面

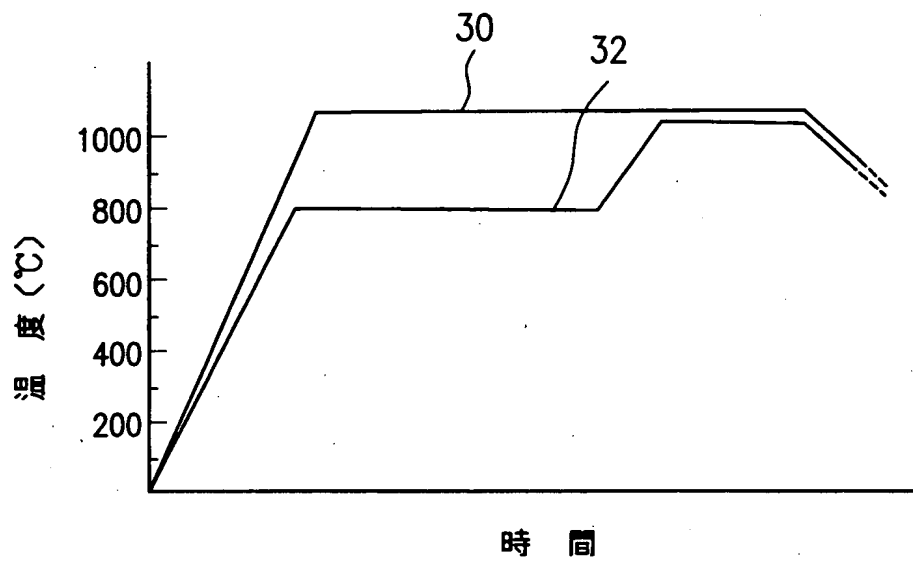
【図 1】



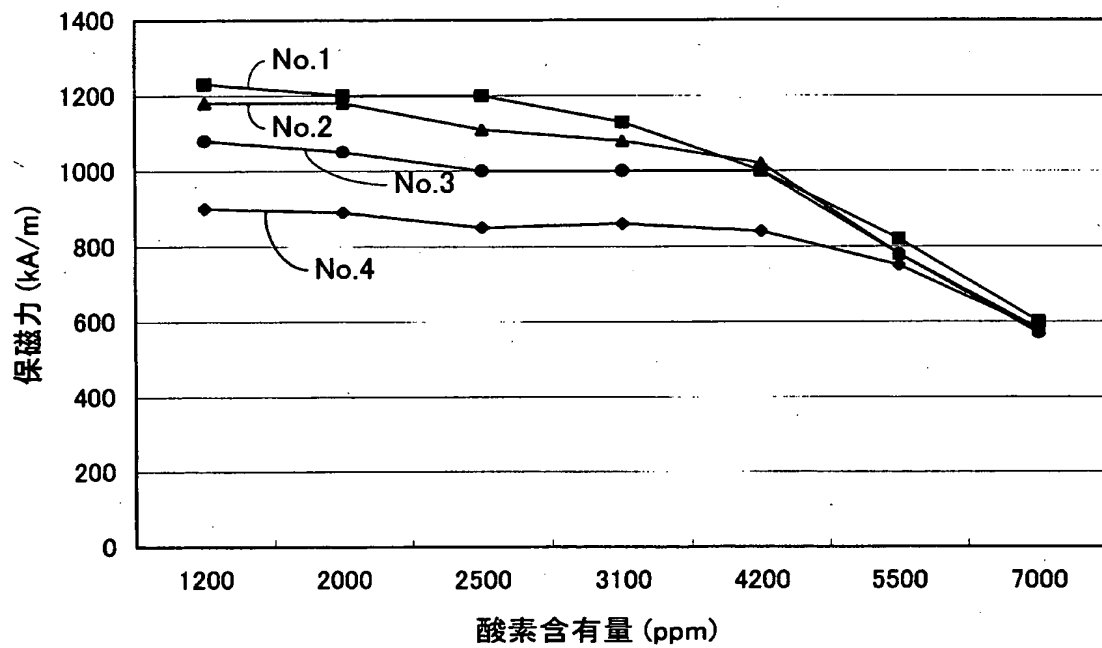
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 原料粉末の酸素含有量を低減しながら発熱・発火の危険を避け、希土類磁石の磁石特性を向上させる。

【解決手段】 酸素含有量が重量比で50ppm以上4000ppm以下、窒素含有量が重量比で150ppm以上1500ppm以下の希土類合金粉末を乾式プレス法によって圧縮成形し、成形体20を作製する。その後、表面から油剤を成形体20に含浸させる工程と、成形体20を焼結させる工程とを行なう。焼結工程は、700℃以上1000℃以下の温度範囲に10分以上420分以下の時間だけ保持する第1工程と、1000℃以上1200℃以下の温度範囲で焼結を進行させる第2工程とを含み、焼結後の希土類磁石の平均結晶粒径を3μm以上9μm以下とする。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名 住友特殊金属株式会社